



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

re Patent Application of

DAIROKU et al

Atty. Ref.: 1035-492

Serial No. 10/764,444

TC/A.U.:

Filed: January 27, 2004

Examiner:

For: METHOD OF MANUFACTURING WATER-ABSORBING  
SHAPED BODY

\* \* \* \* \*

April 20, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2003-17125	Japan	27 January 2003

Respectfully submitted,

**NIXON & VANDERHYE P.C.**

By: \_\_\_\_\_



Arthur R. Crawford  
Reg. No. 25,327

ARC:eaw

1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-017125  
Application Number:

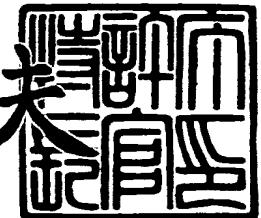
[ST. 10/C] : [JP2003-017125]

出願人 株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2004年 1月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K8982

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61F 5/44

B01J 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 大六 賴道

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 入江 好夫

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 藤野 真一

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711292

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性成形体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液に対して、光を断続的に照射することにより重合を行うことを特徴とする吸水性成形体の製造方法。

【請求項 2】

他の基材の表面上または他の基材中で重合を行うことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液を重合する吸水性成形体の製造方法において、

上記水溶液に光を照射して、上記水溶性エチレン性不飽和单量体の一部を重合させる第1重合工程と、

光の照射を中止して、重合体を一部含む上記水溶液を成形する成形工程と、

上記成形工程により、成形された重合体を一部含む上記水溶液に、光を照射して、残りの水溶性エチレン性不飽和单量体を重合する第2重合工程とを含むことを特徴とする吸水性成形体の製造方法。

【請求項 4】

成形途中の重合体を一部含む上記水溶液に、上記第2重合工程を行うことを特徴とする請求項3記載の製造方法。

【請求項 5】

上記水溶液は、熱分解性ラジカル開始剤を含むことを特徴とする請求項3または4記載の製造方法。

【請求項 6】

上記第2重合工程では、さらに、加熱することにより重合を行うことを特徴とする請求項5記載の製造方法。

【請求項 7】

上記成形工程を、繊維基材上または繊維基材中で行うことを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の製造方法。

#### 【請求項8】

紐状、繊維状、発泡体状、シート状、フィルム状、キュービック状および球状からなる群より選ばれる少なくとも1種類の形状に成形することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

###### 【発明の属する技術分野】

本発明は、水溶性エチレン性不飽和单量体を重合させることにより、吸水性成形体を製造する製造方法に関するものであり、より詳細には、光重合開始剤を用いて重合する吸水性成形体の製造方法に関するものである。

##### 【0002】

###### 【従来の技術】

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸收させることを目的とし、親水性樹脂としての吸水性樹脂が幅広く使用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉ーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉ーアクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、およびカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

##### 【0003】

水溶性エチレン性不飽和单量体から吸水性樹脂を製造する方法としては、例えば、水溶性エチレン性不飽和单量体またはその水溶液を疎水性有機溶剤中に懸濁・分散させて重合する逆相懸濁重合法等が知られている。

##### 【0004】

そして、上記吸水性樹脂の成形体である吸水性成形体を得る方法としては、例えば、特許文献1～6には、モノマー溶液に増粘剤を添加して、所定の粘度とし

た後に、光を照射することによって、重合体を得る構成が開示されている。

【0005】

【特許文献1】

特許第3009574号（登録日；1999年12月3日）

【0006】

【特許文献2】

特開平9-51912（公開日；1997年2月25日）

【0007】

【特許文献3】

特開平10-5583号公報（公開日；1998年1月1日）

【0008】

【特許文献4】

特開平10-18125号公報（公開日；1998年1月20日）

【0009】

【特許文献5】

特開昭62-156102号公報（公開日；1987年7月11日）

【0010】

【特許文献6】

米国特許第6022610号（登録日2000年2月8日）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1～6に開示の方法では、所定の形状に成形するために、予めモノマー溶液に、増粘剤を添加している。この増粘剤は、高い粘度を有しているので、その取り扱いが困難である。従って、モノマー溶液に該増粘剤を混合するのに労力を要することとなる。また、増粘剤の種類によっては、製品である吸水性成形体の性能を低下させる場合がある。

【0012】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、増粘剤を添加することなく、製造がより簡単である吸水性成形体の製造方法を提供する

ことにある。

### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記の課題を解決するために、光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に対して、光を断続的に照射することにより重合を行うことを特徴としている。

### 【0014】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、他の基材の表面上または他の基材中で重合を行う構成がより好ましい。

### 【0015】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記の課題を解決するために、光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液を重合する吸水性成形体の製造方法において、上記水溶液に、光を照射して、上記水溶性エチレン性不飽和単量体の一部を重合する第1重合工程と、光の照射を中止して、重合体を一部含む上記水溶液を成形する成形工程と、上記成形工程により、成形された重合体を一部含む上記水溶液に、光を照射して、残りの水溶性エチレン性不飽和単量体を重合する第2重合工程とを含むことを特徴としている。

### 【0016】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、成形途中の重合体を一部含む上記水溶液に、上記第2重合工程を行う構成がより好ましい。

### 【0017】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記水溶液は、熱分解性ラジカル開始剤を含む構成がより好ましい。

### 【0018】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記第2重合工程では、さらに、加熱することにより重合を行う構成がより好ましい。

### 【0019】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記水溶液は、架橋剤を含む構成がより好ましい。

**【0020】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記成形工程を、繊維基材上または繊維基材中で行う構成がより好ましい。

**【0021】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、紐状、繊維状、発泡体状、シート状、フィルム状、キュービック状および球状からなる群より選ばれる少なくとも1種類の形状に成形する構成がより好ましい。

**【0022】**

上記の構成によれば、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体とを含む水溶液に対して、光を断続的に照射している。従って、一時的に光照射を行うことで上記水溶液を部分的に重合させて、成形に必要な粘度まで上記水溶液を増粘させることができる。これにより、増粘剤を用いることなく、容易に成形が可能になる。そして、その後、再び、光を照射して、重合を完了させることにより、所望の形状に成形した吸水性成形体を簡単に製造することができる。

**【0023】**

また、光重合開始剤を用いて重合させる場合、光の照射を制御することで、例えば、熱分解型またはレドックス系の重合開始剤を用いて单量体を重合する構成と比べて、重合の制御をより簡単に行うことができる。

**【0024】****【発明の実施の形態】**

以下に本発明について詳細に説明する。

**【0025】**

本実施の形態にかかる吸水性成形体の製造方法は、光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液に対して、光を断続的に照射することにより重合を行う方法である。

**【0026】****(水溶性エチレン性不飽和单量体)**

吸水性成形体を構成する水溶性エチレン性不飽和单量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマ

ル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和单量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和单量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、およびこれらの四級塩等のカチオン性不飽和单量体；等が挙げられる。これら单量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。上記例示の水溶性エチレン性不飽和单量体のうち、性能やコストの点で、アクリル酸および／またはその塩(以下、アクリル酸(塩)と称する)を用いることがより好ましい。また、水溶性エチレン性不飽和单量体として、アクリル酸(塩)を主成分として(50モル%以上)用いることがより好ましく、80モル%以上用いることがさらに好ましく、95モル%以上用いることが特に好ましい。

### 【0027】

また、本発明において、アクリル酸(塩)と、それ以外の单量体とを用いる場合には、アクリル酸(塩)以外の单量体は、アクリル酸およびその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合で用いることが好適である。上記アクリル酸(塩)以外の单量体を上記の割合で用いることにより、得られる吸水性樹脂の吸水特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂をより一層安価に得ることができる。

### 【0028】

## (光重合開始剤)

本実施の形態では、光重合開始剤を用いて、上記水溶性エチレン性不飽和单量体の重合を行っている。該光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンジルおよびこれらの誘導体が挙げられる。また、上記これらの誘導体としては、具体的には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシクロヘキシリーフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン誘導体；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイノアルキルエーテル類；o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4' -テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン誘導体；チオキサントン系化合物；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)2, 4, 4-トリメチルペニチルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体；2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2, 2' -アゾビス(N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン)とその塩、2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)とその塩、2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、4, 4' -アゾビス(4-シアノ吉草酸)とその塩、2, 2' -アゾビス[2-ヒドロキシメチル(プロピオニトリル)]、2, 2' -アゾビス{2-メチルN-[1, 1' -ビス(ヒドロキシメチル)}

－2－ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'－アゾビス {2－メチル－N－[1, 1'－ビス(ヒドロキシメチル)エチルプロピオンアミド] | 2, 2'－アゾビス [2－メチル－N－(2－ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'－アゾビス (2－メチルプロピオンアミド) 等のアゾ系化合物；等が例示される。これら光重合開始剤は、1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。上記例示の光重合開始剤のうち、コストや反応性の点で、アセトフェノン誘導体、アシルホスフィンオキサイド誘導体、アゾ化合物を使用することがより好ましい。

### 【0029】

上記光重合開始剤の使用量としては、重合反応を開始することができるだけの量であればよく、使用する光の強さにもよるが、上記水溶性エチレン性不飽和单量体に対して、0.001～5質量%の範囲内がより好ましく、0.01～3質量%の範囲内がさらに好ましい。上記光重合開始剤の使用量が、0.001質量%よりも少ない場合には、重合反応が起こらない場合がある。一方、上記光重合開始剤の使用量が5質量%よりも多い場合には、経済的でない。

### 【0030】

#### (单量体濃度)

性能面や重合の制御の容易さから、水溶性エチレン性不飽和单量体は水溶液の状態で重合することが好ましい。その場合における該水溶液中の水溶性エチレン性不飽和单量体の濃度は、水溶液全量に対して、10質量%～95質量%の範囲内がより好ましく、20質量%～60質量%の範囲内がさらに好ましい。また、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

### 【0031】

#### (架橋剤)

また、本実施の形態では、上記水溶性エチレン性不飽和单量体を、光重合開始剤を用いて重合させているが、必要に応じて、架橋剤を加えて重合させてもよい。該架橋剤を添加することにより、得られる吸水性成形体の重合度(架橋度)をさらに向上させることができる。

**【0032】**

上記架橋剤としては、例えば、N, N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクアリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリジルエーテル、グリセロールジグリジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

**【0033】**

これら架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてよい。また、これら架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。架橋剤の使用量は、上記水溶性エチレン性不飽和单量体に対して、0.005モル%～2モル%の範囲内であることがより好ましく、0.01モル%～1モル%の範囲内であることがさらに好ましく、0.03～0.5モル%の範囲内とすることが特に好ましく、0.06～0.3モル%の範囲内とすることが最も好ましい。上記架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、所望の吸水特性を備えた吸水性樹脂が得られないおそれがある。

**【0034】**

（開始剤）

本実施の形態では、光重合開始剤を用いて重合を行うようになっているが、該光重合開始剤と併せて、さらに他の重合開始剤を添加して重合を促進させてもよい。

**【0035】**

このような他の重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤等が挙げられる。さらに、上記ラジカル重合開始剤と該ラジカル重合開始剤の分解を促進する還元剤を併せたレドックス系開始剤を用いてもよい。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられる。

### 【0036】

上記他の重合開始剤の使用量は、上記水溶性エチレン性不飽和単量体に対して、0.001モル%～2モル%程度、より好ましくは0.01モル%～0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、得られる吸水性樹脂中に残存する単量体の量が増加する場合がある。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる吸水性樹脂中の水可溶成分量が増加する恐れがある。

### 【0037】

上記他の重合開始剤の添加形態としては、例えば、上記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液を調製する際に添加してもよく、また、光重合開始剤により重合を開始して、上記水溶液がある程度の粘度を有するようになった状態で添加してもよい。

### 【0038】

#### (吸水性樹脂)

上記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液を重合することにより、吸水性樹脂(吸水性成形体)が得られる。この吸水性樹脂は、無加圧下、イオン交換水中において50倍から1000倍という多量の水を吸収し、ヒドロゲルを形成するものである。上記吸水性樹脂は、カルボキシル基を有するものがより好ましく、例えば、アクリル酸(塩)(中和物)を主成分とする上記水溶性エチレン性不飽和単量体を重合・架橋することにより得られる。また、上記吸水性樹脂は、該吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分としては、25質量%以下がより好ましく

、15質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。また、上記アクリル酸（塩）を含む上記水溶性エチレン性不飽和单量体を重合する場合、アクリル酸塩としては、アクリル酸のアルカリ金属塩（例えば、Li塩、Na塩、K塩）、アンモニウム塩およびアミン塩等を例示することができる。上記吸水性樹脂は、その構成単位としてアクリル酸10モル%～100モル%およびアクリル酸塩90モル%～0モル%（但し、両者の合計量は100モル%とする）の範囲にあるものがより好ましく、アクリル酸20モル%～100モル%およびアクリル酸塩80モル%～0モル%の範囲にあるものがさらに好ましく、アクリル酸25モル%～60モル%およびアクリル酸塩75モル%～40モル%の範囲にあることが特に好ましい。アクリル酸（塩）を主成分とする水溶性エチレン性不飽和单量体を重合して吸水性樹脂を得るに際しては、必要に応じて、これらアクリル酸（塩）に併用して、アクリル酸以外の单量体を含有していてもよい。

### 【0039】

#### （吸水性成形体の製造方法）

本実施の形態では、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体とを含む水溶液に、光を断続的（間欠的に）に照射することにより重合を行っている。より具体的には、光重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和单量体を重合する吸水性成形体の製造方法において、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体とを含む水溶液に、光を照射して、上記单量体の一部を重合させることにより、増粘された増粘水溶液を得る第1重合工程と、光の照射を中止して、上記増粘水溶液を所望の形状に成形する成形工程と、成形された増粘水溶液に、光を照射して、残りの水溶性エチレン性不飽和单量体を重合する第2重合工程とを含む方法である。つまり、上記水溶液を光重合することによって得られる吸水性樹脂を、光重合の途中段階で光の照射を中止して増粘させることにより、所望の形状に成形した後、さらに重合を行うことにより、本発明にかかる吸水性成形体を得ている。以下に、具体的な製造方法について詳述する。

### 【0040】

まず、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体とを含む水溶液に対して、光を照射することにより、部分重合を行う（第1重合工程）。

#### 【0041】

照射に用いる光は、光重合開始剤が分解する波長を含むものであればよく、紫外線や可視光を含む光が好適に使用される。上記照射する光の波長としては、200 nm以上がより好ましく、300 nm以上がさらに好ましく、300～400 nmの光の成分をより多く含むものが好適に使用される。特に、光の透過性や生成ポリマー（吸水性樹脂）の劣化の観点から、使用するモノマー（水溶性エチレン性不飽和单量体を含む单量体成分）やそのポリマー（吸水性樹脂）の吸収波長より大きい波長が主体の光を照射するのが好適である。

#### 【0042】

上記光を照射する光源としては、一般に市販されているランプを使用すればよく、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タンクスステンランプ、蛍光ランプ等が挙げられる。

#### 【0043】

用いる光の照度や照射時間は、上記单量体を含む水溶液が、部分重合により成形に適した粘度まで増粘する程度に調整すればよく特に限定されるものではないが、通常、照度としては0.0001～100 mW/cm<sup>2</sup>の範囲内がより好ましく、0.001～50 mW/cm<sup>2</sup>の範囲内がさらに好ましい。また、照射時間は0.1秒～30分程度がより好ましい。照射の方法としては、照度を一定としても変化させてもよく、間欠的に照射してもよい。また、例えば、熱分解性の重合開始剤を含む場合には、特に、重合の調整、言い換えれば、重合発熱量の調整による増粘させる单量体水溶液の温度コントロールを容易に行うことができるよう、間欠照射が好適に用いられる。

#### 【0044】

この第1重合工程では、水溶性エチレン性不飽和单量体を含む单量体成分を所望の粘度となるまで重合すればよい。この所望の粘度とは、部分重合によって得られる増粘モノマー（重合体を一部含む水溶性エチレン性不飽和单量体）の水溶液を好適に成形することができる程度の粘度であればよい。

#### 【0045】

つまり、部分重合により増粘される増粘モノマーの粘度は、目的とする成形に

適した粘度であれば特に問題はないが、通常、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20,000$ ,  $000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10,000$ ,  $000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましく、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $1,000$ ,  $000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内であることが特に好ましい。 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満では、注型する場合を除いて自重やわずかの外力で容易に変形を起こしてしまうため好ましくない。また、 $20,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より大きいと粘度が高すぎて成形しにくくなる。

#### 【0046】

重合反応における反応温度は突沸等の防止や性能面で $-5^\circ\text{C}$ 以上 $150^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $20^\circ\text{C}$ 以上 $120^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、上記単量体、重合開始剤の種類や量、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

#### 【0047】

次に、上記範囲内の粘度を有する増粘モノマーを、所望の形状に成形する（成形工程）。この成形工程を行う際には、光の照射を一時中止する。なお、成形途中に光の照射を再開してもよい。

#### 【0048】

上記成形工程において、例えば、吸水性成形体を紐状に成形する場合には、上記増粘モノマーをノズルから押出すことにより、紐状に成形することができる。

#### 【0049】

また、上記成形工程では、上記増粘モノマーを、最終的に得られる吸水性成形体の形状が紐状、繊維状、発泡体状、シート状、フィルム状、キュービック状および球状からなる群より選ばれる少なくとも1種類の形状となるように、成形することがより好ましい。

#### 【0050】

そして、成形された／成形途中の増粘モノマーに、再度、光を照射することにより、重合を完結させて、本発明の吸水性成形体を得る（第2重合工程）。

#### 【0051】

増粘モノマーは、目的に応じてさまざまな形で重合される。例えば、複数のノ

ズル等から吐出させながら（曳糸）重合することで数十 $\mu\text{m}$ ～数百mmの径を持つ纖維状や紐状の重合ゲル（吸水性成形体）を得ることが出来る。または、複数のノズル等から滴下しながら重合することで数十 $\mu\text{m}$ ～数百mmの形を持つ球形の重合ゲルを得ることが出来る。これらは、液相中でも気相中でも行うことができ、また、金属や樹脂性の板や搬送ベルト上で行うことが出来る。特に径の大きな球状ゲルを得たい場合には有機溶媒中で行うのが有利である。

#### 【0052】

また、例えば、不織布のような纖維基材上に、上記増粘モノマーを成形しながら、または、成形した後に重合を行うことにより、吸水性樹脂と纖維基材とが一体となった吸水性複合体を得ることも出来る。

#### 【0053】

また、水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液に熱分解性ラジカル重合開始剤を混合している場合、または、増粘モノマーに上記重合開始剤を添加する場合には、第2の重合工程において、熱を加えることにより重合を促進させてもよい。また、第2工程において、光を照射することにより、重合反応を進行させた後に、加熱することにより重合反応を完結させてもよい。

#### 【0054】

以上のように、本実施の形態にかかる吸水性成形体の製造方法は、光を断続的に照射しながら、重合を行う方法である。より具体的には、光を照射して、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液を重合することにより、吸水性成形体を製造する方法において、重合途中に、光の照射を一時中断して、増粘モノマーを成形する工程を含む方法である。

#### 【0055】

つまり、水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液を、成形が可能となる程度の粘度まで、光を照射することにより増粘させた時点で、一時重合を中止して、成形するようになっている。これにより、従来のように、増粘剤を用いて、上記水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液を成形する必要がない。

#### 【0056】

また、重合に光を用いているので、重合の制御を容易に行うことができる。つ

まり、光重合開始剤を用いて、重合を行っているので、光の照射を中断することにより、重合を一時中断させることができる。従って、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に対して、光を断続的に照射することにより、成形に好適な粘度の増粘モノマーを容易に作りだすことができる。

#### 【0057】

なお、上記第1重合工程と第2重合工程とでは、照射する光の波長を変化させてもよい。第1重合工程では、上記水溶液が増粘する程度まで重合すればよいので、比較的波長の長い、すなわち、エネルギーの低い光を照射すればよい。一方、第2重合工程では、重合を完結させる必要があるので、比較的波長の短い、すなわち、エネルギーの高い光を照射すればよい。このように、第1重合工程と第2重合工程とで、照射する光の波長を変化させることにより、より簡単に、好適な粘度を有する増粘モノマーを作り出すことができる。

#### 【0058】

また、本実施の形態にかかる吸水性成形体の製造方法は、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和重合体とを含む水溶液に対して、光を照射して、所望の粘度となった時点で光の照射を中止するとともに、上記増粘している水溶液を所望の形状に成形し、その後、再び光を照射することにより、重合を完結する方法であってもよい。

#### 【0059】

また、本実施の形態にかかる吸水性成形体の製造方法において、上記水溶液は、架橋剤を含むことがより好ましい。

#### 【0060】

本発明の吸水性成形体は、水、体液、生理食塩水、尿、血液、セメント水、肥料含有水等の各種液体を吸収することができるので、これを含む吸収物品として用いることができる。かかる吸収物品は、使い捨ておむつや生理ナプキン、失禁パッド等の人体に接する用途；油中の水の分離材；その他の脱水または乾燥剤；植物や土壤等の保水材；ヘドロ等の凝固剤；結露防止剤；電線あるいは光ファイバー用止水剤；土木建築用止水材；等の、吸水、保水、膨潤、ゲル化を必要とする各種産業用途に有用である。かかる吸収物品の構成としては、例えば、本発明

の水膨潤性架橋重合体組成物を含む吸収層を、液透過性を有するシートと、不透過性を有するシートとで挟持してなる構成が挙げられる。

### 【0061】

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、最終的に得られる吸水性成形体の評価については、無加圧下の吸収倍率、可溶分、固形分により評価した。

以下に、各評価の方法について説明する。

### 【0062】

#### 〔無加圧下の吸収倍率〕

無加圧下の吸収倍率は、以下の方法により測定した。

### 【0063】

まず、吸水性樹脂約0.2gを精秤し、不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液(生理的食塩水)中に浸漬した。30分後袋を引き上げ、遠心分離機を用いて $250 \times 9.81 \text{ m/s}^2$ (250G)で3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。次に、上記と同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量W0(g)を測定した。そして、上記重量W0、W1を用いて下式(1)により、無荷重下吸収倍率(GV)を算出した。

### 【0064】

$$GV (g/g) = [(W1 - W0) / \text{吸水性樹脂の重量}] - 1 \quad \cdots (1)$$

#### 〔可溶分量の測定〕

250ml容量の蓋付きプラスチック容器に、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液(生理的食塩水)を184.3g量り取り、その水溶液中に吸水性樹脂1.00gを加えた後、16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液をろ紙を用いて濾過することにより、得られたろ液を50.0g量り取り、測定溶液とした。そして、生理的食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpHが10になるまで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpHが2.7になるまで滴定を行った。このときに滴定に要したそれぞれの滴定

量を  $[b\text{NaOH}] \text{ ml}$ ,  $[b\text{HCl}] \text{ ml}$  とする。次に、上記と同様の滴定操作を上記測定溶液についても行い、それぞれの滴定に要した滴定量を  $[\text{NaOH}] \text{ ml}$ ,  $[\text{HCl}] \text{ ml}$  とした。そして、測定に使用した吸水性樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) と上記滴定量により、吸水性樹脂中の可溶分量を算出した。

### 【0065】

以下に、アクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂についての可溶分量の算出方法を例示する。可溶分量は、下式（2）に基づいて算出した。

### 【0066】

$$\text{可溶分量(質量\%)} = 0.1 \times M_w \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [b\text{HCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0 \quad \dots (2)$$

ただし

$$M_w = 72.06 \times (1 - \text{中和率}/100) + 94.04 \times \text{中和率}/100$$

$$\text{中和率(mol\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [b\text{NaOH}]) / ([\text{HCl}] - [b\text{HCl}])) \times 100$$

なお、上記式（2）は、アクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合であり、材料が異なれば、式に用いられる値は異なる。

### 【0067】

#### 〔固形分〕

乾燥前の含水重合体の場合；重合体の約 2 g をシャーレに取り、180℃の乾燥機中で 16 時間乾燥させて、乾燥減量から算出した。

### 【0068】

乾燥後の含水重合体の場合；重合体の約 1 g をシャーレに取り、180℃の乾燥機中で 3 時間乾燥させて乾燥減量から算出した。

### 【0069】

固形分は、 $((\text{乾燥後の重量}) / (\text{乾燥前の重量})) \times 100$  により算出した。

### 【0070】

#### 〔実施例 1〕

3.7 質量% アクリル酸ナトリウム水溶液 431 g、アクリル酸 40.7 g、ポ

リエチレングリコールジアクリレート ( $n = 8$ ) 0. 22 g、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 0. 20 g および純水 28. 3 g を混合することにより重合用モノマー水溶液を調製した。このモノマー水溶液を室温で、窒素気流下 30 分間脱気した。そして、上記モノマー水溶液を、直径約 1. 0 mm のノズルを先端に付けたガラス注射器に採り、ブラックライト蛍光ランプ（東芝ライテック社製、FL6BLB）を用いて、約  $1 \text{ mW/cm}^2$  の強さの紫外線（主波長 352 nm）を、ガラス注射器に照射した。そして、注射器内のモノマー水溶液の一部が重合して増粘したところで一旦紫外線の照射を止めた。続いて、部分重合により増粘したモノマー水溶液（増粘モノマー）を室温下でノズル先端より押し出し、落下途中のモノマー水溶液の周囲からブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）を用いて、約  $30 \text{ mW/cm}^2$  の強さの紫外線（主波長 352 nm）を、紫外線を照射することにより、柔軟性のある紐状（直径約 0. 8 mm）に成形された吸水性成形体（1）を得た。この吸水性成形体（1）を約 1 mm の長さにはさみで切断し物性を測定したところ、無加圧下の吸収倍率は 17. 7 g/g、可溶分は 1. 2 質量%、固体分は 44. 0 質量% であった。なお、この無加圧下の吸収倍率と可溶分の値を固体分 100% に換算すると、40. 3 g/g、および 2. 7 質量% となった。さらに、紐状の吸水性成形体（1）を熱風乾燥機中で、170°C で 10 分間乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。次いで粉碎物を目開き 600 μm と 300 μm の篩網で分級することにより、大部分が 600 ~ 300 μm の粒子径を持つ吸水性成形体（2）を得た。吸水性成形体（2）の無加圧下の吸収倍率は 36. 2 g/g、可溶分は 7. 5 質量%、固体分は 90. 5 質量% であった。

### 【0071】

#### 〔実施例 2〕

37 質量% アクリル酸ナトリウム水溶液 431 g、アクリル酸 40. 7 g、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 0. 20 g および純水 28. 3 g を混合することにより重合用モノマー水溶液をコニカルビーカー中に調製した。この水溶液を室温で窒素気流下 30 分間脱気した後、ブラックライト蛍光ランプ（東芝ライテック社製、FL6BLB）を用いて、実施例 1 と同じ条件でガラスピ

一カーの上部から紫外線を照射した。そして、モノマー水溶液の一部が重合して増粘したところで一旦紫外線の照射を止めた。このモノマー水溶液の粘度をブルックフィールド粘度計で測定したところ約2000 mPa・sであった。次に、この部分重合により増粘した水溶液（増粘モノマーの水溶液）に、架橋剤として、ポリエチレングリコールジアクリレート（n=8）0.22gを加えて、混合して溶解させた。そして、この増粘モノマーの水溶液の一部を、直径約1.0mmのノズルを先端に取り付けた注射器中に採り、室温下でノズル先端より押出した。その際に、ノズル先端より落下途中のモノマー水溶液の周囲からブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）を、用いて、実施例1と同様の条件にて紫外線を照射することにより、柔軟性のある紐状（直径約0.8mm）に成形された吸水性成形体（3）を得た。この吸水性成形体（3）を約1mmの長さに、はさみで切断して物性を測定したところ、無加圧下の吸収倍率は19.5g/g、可溶分は1.6質量%、固体分は43.4質量%であった。なお、この無加圧下の吸収倍率と可溶分の値を固体分100%に換算すると、45.0g/g、および3.8質量%となる。さらに、紐状の吸水性成形体（3）を熱風乾燥機中、170℃で10分間乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。次いで粉碎物を目開き600μmと300μmの篩網で分級することにより、大部分が600～300μmの範囲内の粒子径を持つ吸水性成形体（4）を得た。吸水性成形体（4）の無加圧下の吸収倍率は37.6g/g、可溶分は6.9質量%、固体分は90.1質量%であった。

### 【0072】

#### 〔実施例3〕

実施例2と同様にして、架橋剤を溶解させた増粘モノマーの水溶液を調製した後、注射器から、移動するベルト上に該増粘モノマーの水溶液を間欠的に押し出して水玉状とし、さらにベルト上部からブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）を用いて実施例1と同様の条件にて紫外線を照射することにより、ペレット形状の重合ゲル（吸水性成形体）を得た。

### 【0073】

#### 〔実施例4〕

実施例2と同様にして、架橋剤を溶解させた増粘モノマーの水溶液を調製した後、流動パラフィンの入ったガラスカラム中に該増粘モノマーの水溶液を注射器から滴下する際に、外側からブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）を用いて実施例1と同様の条件にて紫外線を照射した。モノマー溶液はパラフィン中で球状となり、重合しながらゆっくりと沈降した。カラムの底から、粒径のそろった、ゲル間の付着や凝集もなくきれいな球状をした重合ゲルを得た。

#### 【0074】

##### 〔実施例5〕

実施例2と同様にして、架橋剤を溶解させた増粘モノマーの水溶液を調整した後、繊維基材（不織布）上に、注射器から該増粘モノマーの水溶液を紐状であり、かつ不規則に積層した形態となるように連続して滴下した。その際、ノズル先端より滴下途中の増粘モノマーの水溶液の周囲から、ブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）を用いて、実施例1と同様の条件にて紫外線を照射することにより重合を進行させた。このようにして得られた複合体を、積層紐状ポリマー（吸水性成形体）の含水率が20%となるまで80℃で乾燥させることで、柔軟性のある吸水性複合体を得た。押し出すノズル径にもよるが、含水率が10%以下まで乾燥させてしまうと柔軟性が失われる。

#### 【0075】

##### 〔比較例1〕

3.7質量%アクリル酸ナトリウム水溶液431g、アクリル酸40.7g、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン0.20gおよび純水28.3gを混合することにより重合用モノマー水溶液をコニカルビーカー中に調製した。この溶液にブルックフィールド粘度計で測定した粘度が約2000mPa・sとなるように、増粘剤としてのヒドロキシエチルセルロースを溶解させた（モノマー固形分の約1.8質量%）。上記増粘剤を上記水溶液に完全に溶解させるには長時間を要した。引き続き、ヒドロキシエチルセルロースで増粘させた水溶液にポリエチレングリコールジアクリレート（n=8）0.22gを加え混合・溶解させた。そして、このモノマー水溶液の一部を、直径約1.0mmのノズルを先端

に取り付けた注射器に採り、室温でノズル先端より押出した。その際に、ノズル先端より落下途中のモノマー水溶液の周囲からブラックライト水銀ランプ（東芝ライテック社製、H400BL）で紫外線を照射することにより柔軟性のある紐状（直径約0.8mm）に成形された比較用吸水性成形体（1）が得られた。この比較用吸水性成形体（1）を約1mmの長さにはさみで切断して物性を測定したところ、無加圧下の吸収倍率は18.0g/g、可溶分は2.0質量%、固形分は44.1質量%であった。なお、この無加圧下の吸収倍率と可溶分の値を固形分100%に換算すると、40.8g/g、および4.5質量%となる。さらに、紐状の比較用吸水性成形体（1）を熱風乾燥機中、170°Cで10分間乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。次いで、粉碎物を目開き600μmと300μmの篩網で分級することにより、大部分が600～300μmの粒子径を持つ比較用吸水性成形体（2）を得た。比較用吸水性成形体（2）の無加圧下の吸収倍率は35.2g/g、可溶分は9.3質量%、固形分は90.4質量%であった。

### 【0076】

#### 【発明の効果】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、以上のように、光重合開始剤および水溶性エチレン性不飽和单量体を含む水溶液に対して、光を断続的に照射することにより重合を行う構成である。

### 【0077】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、他の基材の表面上または他の基材中で重合を行う構成がより好ましい。

### 【0078】

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、以上のように、光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和单量体とを含む水溶液に、光を照射して、上記水溶性エチレン性不飽和单量体の一部を重合させる第1重合工程と、光の照射を中止して、上記水溶液を成形する成形工程と、上記成形工程により、成形された上記水溶液に、光を照射して、残りの水溶性エチレン性不飽和单量体を重合する第2重合工程とを含む構成である。

**【0079】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、成形途中の重合体を一部含む上記水溶液に、上記第2重合工程を行う構成がより好ましい。

**【0080】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記水溶液は、熱分解性ラジカル開始剤を含む構成がより好ましい。

**【0081】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記第2重合工程では、さらに、加熱することにより重合を行う構成がより好ましい。

**【0082】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記水溶液は、架橋剤を含む構成がより好ましい。

**【0083】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、上記成形工程を、繊維基材上または繊維基材中で行う構成がより好ましい。

**【0084】**

本発明にかかる吸水性成形体の製造方法は、紐状、繊維状、発泡体状、シート状、フィルム状、キューピック状および球状からなる群より選ばれる少なくとも1種類の形状に成形する構成がより好ましい。

**【0085】**

それゆえ、増粘剤を用いることなく、容易に成形が可能になるという効果を奏する。また、光重合開始剤を用いて重合させる場合、光の照射を制御することで、例えば、熱分解型またはレドックス系の重合開始剤を用いて単量体を重合する構成と比べて、重合の制御をより簡単に行うことができるという効果も奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 増粘剤を用いることなく、より簡単に製造することができる吸水性成形体の製造方法を提供する。

【解決手段】 光重合開始剤と水溶性エチレン性不飽和重合体とを含む水溶液に対して、光を照射して、所望の粘度となった時点で光の照射を中止するとともに、上記増粘している水溶液を所望の形状に成形し、その後、再び光を照射することにより、重合を完結する。

【選択図】 なし

特願 2003-017125

## 出願人履歴情報

識別番号 [00004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏名 株式会社日本触媒